

500. W. Markownikoff: Ueber die Heptanaphtensäure  
(Hexahydrobenzoëssäure).

(Eingegangen am 17. November.)

Bei den Untersuchungen der aus Naphta gewonnenen Säuren  $C_n H_{2n-2} O_2$  erschien es sehr wichtig, ihre Beziehungen zu den gesättigten Naphtenen  $C_n H_{2n}$ , sowie auch zu den aromatischen Säuren aufzuklären.

Zur Lösung dieser Frage wurden zwei Wege gewählt: die Reduction der Säuren in die ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffe und die Verwandlung der aromatischen Säuren in ihre Hexahydroderivate. Nach den vorläufigen Versuchen des Hrn. Kosowitsch<sup>1)</sup> reduciren sich die Naphtasäuren beim Erhitzen mit Jodwasserstoff zu den Kohlenwasserstoffen  $C_n H_{2n}$ , was durch die späteren Angaben von O. Aschan bestätigt wurde. Derselbe fand, dass die Octonaphtensäure zu dem Kohlenwasserstoff  $C_8 H_{16}$  reducirt wird, welcher mit Octonaphten vollständig identisch ist. Da aber andererseits die ausführlich untersuchten Naphtene, auch das Octonaphten, sich als mit den Hexahydrobenzolen identische Substanzen erwiesen haben, so konnte man erwarten, dass die Hexahydro Säuren der Benzoëreihe ihrerseits die Säuren der entsprechenden Naphtene vorstellen und mit den aus der Naphta herstammenden Säuren identisch sind.

Die Reduction der Naphtensäuren schien die Frage gelöst zu haben, doch fordern die theoretischen Auseinandersetzungen in diesem noch so wenig erforschten Gebiete mehr als in den meisten anderen Gruppen der organischen Verbindungen eine experimentelle Prüfung. Die weiter beschriebenen Resultate stehen in der That in vollkommenem Widerspruche mit den Erwartungen.

Für den ersten Versuch wählten wir die Benzoëssäure, da in der chemischen Literatur schon einige Angaben über die Möglichkeit ihrer Hydrogenisation vorhanden waren, auch deswegen weil die Heptanaphtensäure der Theorie nach keine Isomere haben kann. Die Bekanntschaft mit den Eigenschaften dieser Heptanaphtensäure sollte uns später als Wegführer bei den Untersuchungen der Naphtasäuren von derselben Zusammensetzung dienen. Die ersten Angaben über die von uns erhaltene Hexahydrobenzoëssäure haben wir schon im Jahre 1890 in der Versammlung der russischen Naturforscher in Petersburg mitgetheilt. Da aber während unserer Arbeit Hr. O. Aschan mit seinen Arbeiten dasselbe Gebiet betrat, publiciren wir jetzt nur die erste Hälfte der vorgenommenen Untersuchungen.

Im Jahre 1861 wies Kolbe in einer kleinen Notiz bereits darauf hin, dass die Benzoëssäure in sauren Lösungen durch Natrium-

<sup>1)</sup> Journ. d. chem. phys. Gesellsch. XIX, 157, II.

amalgam zu einer öligen Säure reducirt werden kann<sup>1)</sup>. Bei der Fortsetzung dieser Arbeit erhielt Hermann eine von ihm Benzoleinsäure genannte Säure, indem er auf die kochende Lösung der Benzoësäure unter Zuleiten von Salzsäure Natriumamalgam wirken liess. Hermann beschreibt<sup>2)</sup> seine Säure als eine ölförmige, schwere Flüssigkeit von starkem Valeriansäuregeruche und schwach sauren Eigenschaften. Sie oxydirt sich an der Luft in freiem Zustande sowie auch in Form von Salzen zu Benzoësäure. Nach der Analyse ihres Aethyläthers, der jedoch nicht gereinigt wurde, nimmt derselbe als Formel die der Tetrahydrobenzoësäure,  $C_7H_{10}O_2$ , an. Augenscheinlich hatte Hermann sehr wenig Substanz in Händen. R. Otto meint dieselbe Säure unter den Spaltungsproducten der Benzilursäure erhalten zu haben. Diese letztere erhielt er bei der Reduction der Hippursäure mittels Natriumamalgam. Er nimmt für sie die wenig wahrscheinliche Formel  $C_{16}H_{21}NO_4$  an, wegen ihrer Spaltung beim Kochen mit Aetzkali in Glycocoll, Benzylalkohol und Benzoleinsäure. Er beschreibt diese letztere als einen sehr unbeständigen krystallinischen Körper, der beim Umkrystallisiren in Benzoësäure übergeht. Die rohe Säure schmolz bei 96—110°. Im Ganzen bietet diese Untersuchung wenig Garantien dafür, dass Otto reine Substanz besass; wir können aber bestätigen, dass die Reduction der Hippursäure unter den von Otto angegebenen Bedingungen bedeutend leichter als die der Benzoësäure gelingt. Wir haben aber in dieser Richtung nicht weiter gearbeitet, da inzwischen eine Methode gefunden wurde, die bessere Resultate gab.

Die Hermann'sche Säure erinnert ihren äusseren Eigenschaften nach an die Naphtensäuren, und wir fingen mit der Wiederholung seiner Versuche an, doch mit wenig Erfolg, obgleich wir mehrmals zu seiner Methode zurückkehrten. Langdauerndes Kochen der Benzoësäure mit Natriumamalgam in stark alkalischer Lösung gab keine besseren Resultate. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure bei 280° führt die Benzoësäure in Kohlenwasserstoffe über, wie schon Berthelot gefunden hat. Nach mehrmals missglückten Versuchen wandten wir uns zu einem viel stärkeren Reductionsmittel — dem metallischen Natrium bei hoher Temperatur.

Als Lösungsmittel nahmen wir zuerst siedenden Eisessig und dann Amylalkohol. Später wandten wir uns an den Caprylalkohol. Bei seiner Anwendung hat man die Möglichkeit, die Temperatur der Reaction ca. 50° zu erhöhen, was auf die Ausbeute und die Reinheit des Productes gut wirkt; leider kann dieser Alkohol aber nicht zu mehrmaligem Gebrauch dienen wegen der Bildung höherer Condensations-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 118, 120.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 132, 75.

producte. Mit Amylalkohol bildet sich neben den Hydrosäuren eine bedeutende Menge Baldriansäure, augenscheinlich durch die Oxydation des Alkohols in Gegenwart von Alkali.

Die Methode war anfänglich der von Bamberger angegebenen ähnlich. Man erhitzt 35—45 g Natrium in einem grossen runden Kolben, der mit einem langen Kühler und einem ziemlich grossen Trichter versehen ist, zum Schmelzen und giesst dann eine kochende Lösung von 20 g Benzoëssäure in 350 g Amyl- oder Caprylalkohol hinzu. Nach der vorübergehenden ersten stürmischen Reaction erhitzt man schnell die Flüssigkeit zum Kochen und führt das Erwärmen so lange fort, bis das ganze Natrium gelöst ist, wozu gewöhnlich etwa drei Stunden nöthig sind. Nun giesst man zur erkalteten Masse die entsprechende Menge einer verdünnten Lösung von Schwefelsäure, schüttelt die abgeschiedene wässrige Schicht noch mit etwa 50 g Alkohol und destillirt die alkoholische Lösung der organischen Säuren, bis die Siedetemperatur des Alkohols erreicht wird. Die so vom Wasser befreite alkoholische Lösung wird wiederholt 3—4 Mal mit Natrium bearbeitet. Sodann wird das Alkoholat in Wasser gelöst, die Alkoholschicht abgehoben und nach dem theilweisen Neutralisiren mit Schwefelsäure die wässrige Lösung bis zum vollständigen Austreiben des Alkohols gekocht. Nach der Neutralisation bis zur schwach alkalischen Reaction wird die wässrige Lösung rasch abgekühlt, um den grössten Theil des sich in kleinen Krystallen abscheidenden Glaubersalzes mittels der Saugpumpe auf einem Trichter abzuschneiden.

Um die Hydrosäuren von der Benzoëssäure zu trennen, wird die Lösung in einer grossen Retorte bis zu einer bleibenden milchigen Trübung mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Nachdem der grösste Theil der Säure übergegangen ist, giesst man in die Retorte von Zeit zu Zeit noch verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen zu und führt die Destillation bis zur Erscheinung der Benzoëssäurekrystalle im Kühler fort. Ein besonderer Versuch hat gezeigt, dass bei der partiellen Scheidung der vorhandenen organischen Säuren die Benzoëssäure zuletzt überdestillirt. Um die in kleiner Menge übergegangene Benzoëssäure zu entfernen, muss man das ganze Destillat nochmals mit einer kleinen Quantität Aetznatron destilliren. Das so gewonnene Destillat wird nachher mit etwas überschüssiger Natronlauge versetzt, concentrirt und nach der Ausscheidung der organischen Säuren durch eine Mineralsäure mit leichtem Petroleumäther ausgeschüttelt.

Nach dem Trocknen mit calcinirtem Glaubersalz und Abreiben des Petroleumäthers fractionirt man das Säuregemisch unter Anwendung eines Dephlegmators. Wenn zu der Reaction Amylalkohol genommen wird, bleibt die Temperatur in der Nähe des Siedepunktes

der Valeriansäure stehen, welche aus dem ersten Destillat  $170-190^{\circ}$  herausfractionirt und durch die Siedetemperatur  $174-176^{\circ}$ , die Darstellung des Calciumsalzes und die Analyse des Silbersalzes mit Isovaleriansäure identificirt wurde. Bei weiterem Fractioniren erhielt man Destillate vom Siedepunkte  $190-220^{\circ}$ ,  $220-228^{\circ}$  und als Hauptportion  $228-240^{\circ}$ , die hauptsächlich bei  $233-237^{\circ}$  siedete. Das Destillat  $240-260^{\circ}$  war unbedeutend. Es enthält etwas Benzoësäure, wenn dieselbe früher nicht sorgfältig abgetrennt wurde, und noch eine kleine Menge einer über  $260^{\circ}$  siedenden Säure; hauptsächlich sind aber darin die Hydrosäuren vorhanden, welche durch Destillation mit etwas Natronlauge von der Benzoësäure befreit werden können. Schon nach nochmaligem Fractioniren giebt die Hauptportion bei niedriger Zimmertemperatur manchmal Krystalle der Hexahydrosäure, während sie ein anderes Mal sogar bei  $0^{\circ}$  nicht krystallisirt, wenn man keine krystallinische Säure zusetzt, oder es wird die bei niedriger Temperatur fest gewordene Säure im Zimmer wieder vollständig oder grösstentheils flüssig.

Diese Unbeständigkeit der Eigenschaften hängt von der Anwesenheit der Tetrahydrosäuren ab, die neben der Hexahydrosäure in variirender Menge immer gebildet werden.

Beim Fractioniren des Rohproductes, das unter Anwendung von Octylalkohol dargestellt wurde, steigt das Thermometer rasch bis zu  $220^{\circ}$  und es geht von  $220-228^{\circ}$  sehr wenig über. Die Hauptfraction wurde bei  $228-233^{\circ}$  erhalten. Bei einem Versuche haben wir aus 15 g Benzoësäure, nach 5maliger Reduction, 8 g reine Hexahydrosäure erhalten, ohne dazu die Säure zuzurechnen, die später aus niedriger und höher siedenden Fractionen angeschlossen wurde.

Zur Reindarstellung des Productes benutzten wir gewöhnlich die Winterkälte. Eine jede Fraction, die beim Eintragen eines Kryställchens unter Abkühlen mit Schnee-Salzmischung Krystalle ausscheidet, wurde gesondert abgekühlt und die Krystalle zuerst in der Kälte, dann im Zimmer gut abgepresst. Die so gewonnene Säure ist fast vollständig rein. Bei einem Versuche ging sie bei der Destillation fast vollständig bei  $233-234^{\circ}$  über und schmolz bei  $27-29^{\circ}$  <sup>1)</sup>.

Die reine Säure wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhalten. Die abgepressten und in einem Exsiccator getrockneten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt  $28.5-29.5^{\circ}$  und siedeten bei  $234.5-235^{\circ}$  (Thermometer ganz in Dampf, B = 750 mm). Die Darstellung einer wasserfreien Säure bietet daher keine besonderen Schwierigkeiten. Die Schmelzpunktbestimmung wurde in einem

<sup>1)</sup> Alle Destillationen habe ich mit geprüften Anschütz'schen Thermometern ausgeführt. Die beobachteten Temperaturen sind also der corrigirten sehr nahe.

Probirrohre von 1 cm Durchmesser vorgenommen und das Thermometer in etwa zwei Gramm der Substanz eingetaucht. In einem Capillarröhrchen schmolz die Säure gewöhnlich etwa 1° niedriger. Die geschmolzene Säure krystallisirt bei langsamem Abkühlen in langen vierseitigen Prismen.

Der Geruch der reinen Säure ist schwach und erinnert theils an Valeriansäure, theils an Oxalsäureäthylester. Die Krystalle sind hygroskopisch, an der Luft zerfliesslich und wenig in kaltem Wasser löslich. Ihre kochende wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet mit der Zeit, schneller in der Kälte, kleine nadelförmige Krystalle aus. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Benzin ist sie sehr leicht löslich. Bei der Destillation mit Wasser ist sie schwer flüchtig.

Als gesättigte Verbindung färbt sich die Heptanaphtensäure in einer Chloroformlösung durch Spuren von Brom. Eine sehr verdünnte Chamäleonlösung wird von der alkalischen Lösung der Säure so schnell entfärbt, dass ein Unterschied mit der Benzoleinsäure nur dann beobachtet werden kann, wenn man die Reaction mit beiden Säuren nebeneinander macht. Bei ziemlich grosser Quantität der Säure und Anwendung starker Chamäleonlösung entfärbt sich die Flüssigkeit anfänglich nach einigen Secunden und dann nach und nach langsamer.

Ogleich man von vorne herein erwarten konnte, dass unter den Bedingungen, unter denen sich die Säure gebildet hatte, der sechsgliedrige Kohlenstoffring unzerstört geblieben ist, wäre es doch sehr wichtig, die durch irgend eine Reaction nachzuweisen, z. B. durch die umgekehrte Verwandlung der Heptanaphtensäure in Benzoëssäure. Wir wählten dazu die Methode, welche unlängst Hr. Brühl für die Umwandlung eines Körpers aus der Klasse der Naphtenverbindungen in einen aromatischen, nämlich des Menthols in Cymol so glücklich anwandte. Wir erhitzen ein Gramm der Heptanaphtensäure mit einem Ueberschuss von entwässertem Kupfervitriol im zugeschmolzenen Rohre auf 290°. Die Oxydation geht langsam vor sich und das Erhitzen musete 40 Stunden lang dauern. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser und etwas Schwefelsäure destillirt, das Uebergegangene mit Soda neutralisirt und abgedampft. Nach dem Ansäuern zieht daraus leichter Petroleumäther die Benzoëssäure aus. Sie wurde nach der Sublimation in charakteristischen Krystallen erhalten, die bei 121.5° schmolzen. Die Quantität war aber sehr gering und nur für diese Bestimmung genügend. Unter vier Versuchen gelang nur einer. Es scheint, dass ausser Benzoëssäure auch geringe Mengen von Benzophenon gebildet werden, dessen Geruch sehr deutlich im Destillat bemerklich ist.

Alle Salze verlieren beim Abdampfen einen Theil der Säure; von ihnen haben wir folgende dargestellt:

**Natriumsalz.** Seine neutrale Lösung wird beim Abdampfen mehr und mehr alkalisch und verwandelt sich in eine schmierige Masse, die zu einem weissen Pulver eintrocknet. In concentrirten Lösungen bilden sich manchmal einige mikroskopische Nadeln. In krystallinischem Zustande haben wir es beim Neutralisiren der Säure mit einem grossen Ueberschusse von Soda erhalten. Beim Abdampfen bis zum Krystallhäutchen und langsamen Erkalten bildeten sich Drusen von durchsichtigen Nadeln, die an der Luft verwitterten. Die Mutterlauge wurde zur Trockne abgedampft und durch Ausziehen mit absolutem Alkohol von der Soda befreit. Nach dem Abdampfen des Alkohols konnte man nun aber das Salz nicht mehr zur Krystallisation bringen.

**Calciumsalz,**  $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$ . Eine wässrige Lösung der Säure treibt beim Erhitzen mit kohlenurem Calcium sehr langsam die Kohlensäure aus. Das Salz wird am besten durch Neutralisation einer heissen Lösung der Säure mit reiner Kalkmilch dargestellt. Es bildet sich ein in kaltem Wasser schwer lösliches, basisches Salz, welches beim Erkalten der heissen Lösung in nadelförmigen Drusen auskrystallisirt. Um neutrales Salz zu erhalten, leitet man in die heisse Lösung Kohlensäure und dampft nach dem Kochen und Abfiltriren des Niederschlages die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation ab. Beim langsamen Erkalten erhielten wir centimeterlange Nadeln, die an der Luft sehr schnell verwittern. Aus kaltgesättigten Lösungen krystallisirt das Salz in feinen seideglänzenden Nadeln. Das gepresste und eine Stunde lang an der Luft getrocknete Salz verlor während 18 Stunden im Exsiccator drei Moleküle Krystallisationswasser. Gefunden  $H_2O = 23.16$  pCt., berechnet 23.43 pCt.

Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab 13.13 pCt. Ca, berechnet 13.60 pCt. Ca.

Eine unbedeutende Beimischung von valeriansaurem Calcium beeinflusst die Gestalt des heptanaphtensauren Salzes. Man erhält immer Warzen aus kleinen Nadeln, sogar nach wiederholten fractionirten Krystallisationen, obgleich das valeriansaure Salz bedeutend leichter löslich ist.

**Baryumsalz,**  $(C_7H_{11}O_2)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ , wurde durch Sättigung der Säure mit Barytwasser dargestellt, ist leichter löslich als vorherbeschriebene, krystallisirt aus heissen und kalten Lösungen in Bündeln aus kleinen Nadeln und verliert sein Krystallwasser schon im Exsiccator. Gefunden  $H_2O = 10.2$  pCt., berechnet 10.03 pCt. Ein beim Trocknen oberflächlich etwas gelblich gewordenenes Salz gab bei der Analyse 35.15 pCt. Ba, berechnet 35.04 pCt.

Das Magnesiumsalz ist sehr leicht in Wasser löslich und schlecht krystallisirbar. Es wurde mittels Magnesiumoxyds erhalten und, den vorigen Salzen ähnlich, kann es ein schwer lösliches basisches Salz bilden. Bei dem freiwilligen Verdunsten der etwas angesäuerten Lösung bildet sich eine krystallinische Kruste, die zu weissen glänzenden Schüppchen verwittert.

Das Zinksalz ist besonders charakteristisch. Man digerirt eine verdünnte wässrige Lösung der Säure mit feingepulvertem kohlen-saurem Zink zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und dann beim Erhitzen. Die zuletzt aufgekochte und wieder erkaltete Lösung wird bedeutend concentrirt und über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Die in warmer Lösung gebildeten Krystalle lösen sich jetzt wieder auf und es bilden sich feine, glänzende Schüppchen oder flache Nadeln, die in kaltem bedeutend mehr als in heissem Wasser löslich sind. So geseht eine kaltgesättigte Lösung beim Erwärmen zu einem flüssigen Brei von kleinen Nadeln.

Das Cadmiumsalz ist dem Zinksalze sehr ähnlich, mit dem Unterschiede, dass es in warmem Wasser leichter als in kaltem löslich ist.

Bleisalz. Die löslichen Salze der Heptanaphtensäure geben mit essigsäurem Blei einen weissen, käsigen Niederschlag. Das Salz wurde durch Sättigung einer sehr verdünnten kochenden Lösung der Säure mit kohlen-saurem Blei hergestellt. Es ist sehr schwer in kaltem und etwas mehr in kochendem Wasser löslich. Bei freiwilligem Verdunsten entstehen kleine Nadeln. Beim Abdampfen bildet sich eine klebrige Haut, die beim Erkalten und Umrühren sich in nadelige Krystalle verwandelt.

Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, der im frischen Zustande in kochendem Wasser etwas löslich ist; beim Abdampfen einer solchen Lösung erhält man undeutliche, bedeutend geschwärzte Krystalle; in trockenem Zustande ist es aber lichtbeständig und färbt sich nur beim Trocknen auf dem Wasserbade.

Diese Analysen der Salze von verschiedener Bereitung gaben auf die Zusammensetzung der Heptanaphtensäure völlig stimmende Zahlen.

	Heptanaphtensäur. Silber	Gefunden		Benzoleinsaur. Silber
		I	II	
C	35.74	35.27	35.41	36.05 pCt.
H	4.68	4.71	4.90	3.86 >
Ag	45.95	45.83	—	46.35 >

Der Methyläther wurde durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl und absol. Aether bei 100° erhalten. Beim Fractioniren mit einem Dephlegmator ging fast alles bei 181—184° über.

Dieser Körper ist leichter als Wasser und besitzt einen starken Geruch, welcher dem der Aether der Fettsäuren ähnlich ist. Er siedet bei  $181-183^{\circ}$  (Thermometer im Dampf,  $B = 750$  mm)  $D_{0^{\circ}}^{0^{\circ}} = 1.0431$ ;  
 $D_{20^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0.9864$ .

Das Amid,  $C_6H_{11}CONH_2$ , haben wir durch Erhitzen des Methyläthers mit bei  $0^{\circ}$  gesättigter Ammoniakflüssigkeit auf  $100^{\circ}$  dargestellt. Beim Erkalten des Röhreninhalts bildet es grosse weisse Tafeln oder glänzende Blättchen. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser scheiden sich kleine, vierseitige Platten aus, die sich in verschiedene Formen gruppiren. Sie bilden entweder kurze, vierseitige Nadeln oder viel längere unebene Nadeln, die aus kleinen auf einander liegenden Plättchen bestehen u. s. w. Mit dieser Verschiedenheit der Formen scheint auch eine Differenz im Schmelzpunkte verbunden zu sein. Er variirt nämlich zwischen  $185^{\circ}$  und  $188^{\circ}$ , doch zeigt derselbe meistens  $185-186^{\circ}$ . In kaltem Wasser ist es wenig löslich, und bei freiwilligem Verdunsten solcher Lösungen bilden sich rechtwinklige, fast quadratische Platten.

Wir haben oben erwähnt, dass neben der Hexahydrosäure sich auch ungesättigte Säuren bilden. Ihre Gegenwart in den rohen Producten der Hydrogenisation kann durch Chamäleonreaction nachgewiesen werden, dafür sprechen auch folgende Beobachtungen. Beim Ausziehen des Papiers, welches zum Abpressen der rohen Säure gedient hat, mit Aether kann man noch eine ziemliche Menge von Säuren erhalten, die beim Fractioniren wieder in denselben Intervallen sieden wie das erste Product. Wenn die verschiedenen Destillate auf  $-10^{\circ}$  oder  $-15^{\circ}$  abgekühlt werden, so erstarren sie entweder fast vollständig oder nur theilweise. Beim Abpressen der Krystalle in starker Kälte erhält man Körper, die etwas über  $0^{\circ}$  sogleich flüssig werden.

Dieser leicht schmelzende Theil entfärbt eine bedeutende Quantität Chamäleon. In demselben ist noch eine bedeutende Menge von Hexahydrosäure vorhanden, welche dadurch gewonnen werden kann, dass die alkalische Lösung der Säure mit Chamäleon solange oxydirt wird, bis die Entfärbung sich bedeutend verlangsamt. Durch Ausziehen der angesäuerten Lösung mit Petroleumäther und nachheriges Fractioniren und Abkühlen bekommt man noch eine beträchtliche Quantität der Heptanaphtensäure.

Um die Benzoleinsäuren etwas näher kennen zu lernen, habe ich dieselben nach den Angaben von O. Aschan dargestellt. Es war mir interessant, zu erfahren, ob auch dabei die Hexahydrosäure gebildet wird.



Schon bei dem ersten Versuche konnte man sich überzeugen, dass die Reduction mit Natriumamalgam unter Mitwirkung der Kohlensäure sich bedeutend langsamer vollzieht, als es von Aschan beschrieben wurde<sup>1)</sup>.

Sogar nach dreitägigem Einwirken des Amalgams bleibt eine bedeutende Menge der Benzoësäure unverändert. Dadurch sind die Resultate erklärlich, die Aschan erhalten, welcher meinte, das von ihm gebrauchte Reductionsproduct enthalte fast keine Benzoësäure. Sie ist aber darin vorhanden, gelöst in den ölförmigen Säuren. Zu ihrer Entfernung habe ich die oben beschriebene Methode angewandt.

Bei der Dephlegmation des so gereinigten Productes steigt das Thermometer rasch bis auf  $237^{\circ}$  und mehr als die Hälfte geht bei  $237-238^{\circ}$  über. Der Rest destillirte bei  $238-241^{\circ}$ , Barom. = 756 mm. Diese Producte stellten eine ziemlich dicke Flüssigkeit vor, welche bei  $-15^{\circ}$  C. keine Spur von Krystallen zeigte, bei  $-40^{\circ}$  dick wie Terpentin ist. Beim Eintragen meiner niedrig schmelzenden Säure bildeten sich in der ersten Fraction ziemlich viel warzenförmige Krystalle, welche bei Erhöhung der Temperatur der Flüssigkeit bis  $-15^{\circ}$  nur einzelne Krystalle hinterliessen, die sich schon bei  $-12^{\circ}$  C. verflüssigten. Die beiden Destillate gaben mit Brom krystallinische Verbindungen. Die Hexahydrosäure musste sich in der ersten Fraction  $237-238^{\circ}$  befinden. Aus dem Verhalten derselben bei niedriger Temperatur kann man schliessen, dass die Hexahydrosäure darin jedenfalls nur in geringer Menge vorhanden ist. Diese Fraction muss die  $A_1$  Säure Aschan's enthalten, welcher für sie den Siedepunkt  $234^{\circ}$  (Barom. = 715) angiebt, neben einer anderen nicht erstarrenden Säure, deren Siedepunkt ungefähr bei  $243^{\circ}$  liegen muss. Diese beiden Säuren befinden sich augenscheinlich in unserem Rohproducte vom Siedepunkte  $228-240^{\circ}$ , und in vorwiegender Menge die Säure  $A_1$ , welche nach Aschan gegen  $+8^{\circ}$  schmilzt. Doch wollte ich die Untersuchung dieser Säuren nicht weiter fortsetzen, obgleich ich die Frage über meine Rechte auf die Untersuchungen der Hydrogenisationsproducte der Benzoësäure als genügend aufgeklärt betrachte<sup>2)</sup>. Ich überlasse gern Hrn. Aschan die Vollendung seiner Arbeit mit Tetrahydrobenzoësäure, da meine Untersuchungen ein anderes Ziel verfolgen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 1866.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXV, 370. In dieser Notiz wünschte ich nicht, wie Aschan meint, so sehr meine Prioritätsrechte bezüglich der Darstellung der Hexahydrobenzoësäure zu betonen. Es handelte sich vielmehr um die Aufrechthaltung des unter Chemikern gebräuchlichen Usus.

Es wäre aber wünschenswerth einige wesentliche Unterschiede auszugleichen, die in meinen und Aschan's Beobachtungen über die physikalischen Eigenschaften der von uns untersuchten Körper vorhanden sind. Den Unterschied des Siedepunktes um  $10^{\circ}$  erklärt jetzt Aschan dadurch, dass seine früheren Angaben sich auf die uncorrigirten Beobachtungen beziehen. Aber fast derselbe Unterschied wiederholt sich bei dem Methyläther ( $175-176^{\circ}$  nach A. und  $181-183^{\circ}$  nach M.)

Die angegebene Barometerhöhe, welche gewöhnlich nur unbedeutend die Zahlen beeinflusst, lässt denken, dass er hier eine corrigirte Temperatur angegeben hat.

Der Unterschied von 0.03 im specifischen Gewichte ist auch zu gross, um auf unvermeidliche Beobachtungsfehler zurückgeführt zu werden, und scheint auf das Vorhandensein eines Isomeren hinzudeuten. Aschan hat in dem Calciumsalze nur vier statt fünf Moleküle Krystallwasser gefunden. Der Grund dieses Unterschiedes ist wohl in der leichten Verwitterung des Salzes zu suchen, worüber Aschan übrigens nichts angiebt.

Mit der Heptanaphtensäure ist die Säure vom Siedepunkte  $215$  bis  $217^{\circ}$  und specifischen Gewichte  $0.9502$  bei  $\frac{18.4^{\circ}}{18.4^{\circ}}$ , welche Aschan aus kaukasischer Naphta isolirt hat, entschieden isomer. Ihr Amid schmilzt bei  $123.5^{\circ}$  und ihr Methyläther siedet bei  $165.5-167.5^{\circ}$  (Perkin's und Colman's<sup>2)</sup> Methylpentamethylencarbonsäure vom Siedepunkt  $219^{\circ}$  und specifischen Gewichte  $1.0205$  bei  $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$  steht hier am nächsten. Die mangelhaften Angaben über die Derivate dieser letzteren Säure geben keine Mittel, die Frage über die Isomerie oder Identität der beiden Säuren zu entscheiden, was gewiss von grossem Interesse ist. Sind die Säuren identisch, so ist die Frage über das Vorhandensein der Verbindungen mit verschiedenen Kohlenstoffringen in der Naphta positiv beantwortet.

Statt Hexahydrobenzoëssäure zog ich die Benennung Heptanaphtensäure vor, weil die letztere kürzer ist und die vielseitigen Beziehungen dieser Säure zu den Körpern der Naphtenklasse andeutet. Den allgemeinen Namen Naphtensäuren behalte ich für die Säuren, die von einem Naphtenkern,  $C_6H_{12}$ , abgeleitet werden können, und nach dem Princip der Nomenclatur<sup>3)</sup> für die Naphtenverbindungen muss die rationelle Benennung unserer Säure Naphtencarbonsäure sein, ihrer Formel  $C_6H_{11}CO_2H$  entsprechend.

1) Diese Berichte XXIII, 870.

2) ib. XXI, 741.

3) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 46, 568 und 574.

Zu dem Mitgetheilten können wir noch hinzufügen, dass die Homologen der Benzoëssäure, wie es scheint, noch leichter der Hydrogenisation zugänglich sind. Mittels Amylalkohol als Lösungsmittel reducirte Hr. Serebrjakoff mit Erfolg die Paratoluylsäure. Die von ihm erhaltene Octonaphten- oder Paramethylnaphtencarbonsäure ist krystallinisch.

Nach derselben Methode hat Hr. Sernoff, von der Orthotoluylsäure ausgehend, die Orthomethylnaphtencarbonsäure dargestellt, welche krystallinisch ist. Wir beabsichtigen auch andere Analoga in Arbeit zu nehmen.

Wir achten es als eine Pflicht, hier den Herren Pawloff und Lawroff für ihre geschickte Mitwirkung bei der Ausarbeitung der Methode, die viel Mühe und Aufmerksamkeit verlangte, unseren innigen Dank auszusprechen.

---

In dem soeben erschienenen Hefte der Ann. d. Chem. 271, 231 ist die ausführliche Arbeit Aschan's über die Hydrobenzoëssäuren veröffentlicht. Obgleich hier, im Vergleich mit den früher mitgetheilten, etwas umgeänderte Zahlen für den Siedepunkt und das specifische Gewicht des Methyläthers der Hexahydrobenzoëssäure angegeben sind, so unterscheiden sie sich noch immer nicht unwesentlich von den von uns gefundenen. Aschan giebt nämlich für den Sdp. 179—180° und für das spec. Gew. bei  $\frac{0^{\circ}}{0^{\circ}}$  1.0138 an. Da von uns ganz reine Säure für die Darstellung des Aethers angewandt wurde, so sind wir nicht im Stande, eine bestimmte Erklärung dieses Unterschiedes zu geben. Man könnte denken, dass Aschan's Präparat nicht ganz frei von Methylalkohol war, welcher zu seiner Darstellung diente. Der Siedepunkt der Hexahydrosäure ist auch nur 2° niedriger gefunden im Vergleich mit dem wirklichen.

Was die Tetrahydrosäuren betrifft, so bildet sich bei der Reduction mit Natriumamalgam, nach Aschan's Meinung, nur eine einzige Säure. Diesem widersprechen die oben angeführten Beobachtungen über die Siedetemperatur der rohen Säure; sie zeigen, dass hier unzweifelhaft kein einheitliches Product vorliegt; das beweist auch der Versuch mit deren Erstarrung in der Kälte, obgleich wir mit einer bedeutend reineren, von der Benzoëssäure befreiten Substanz operirten. Dass Aschan keine reine Tetrahydrosäure in Händen hatte, beweist wohl die von ihm angegebene Analyse, welche 0.85 pCt. zu wenig Kohlenstoff ergab.

Sehr interessant ist die von Aschan als besonders charakteristisch für die Säure  $A_2$  beobachtete Eigenschaft sich an der Luft zu Benzössäure zu oxydiren. Die Bildung der Benzoëssäure meint er auch bei

der Reduction der Tetrahydrosäure mit Jodwasserstoff beobachtet zu haben. Diese zwei Erscheinungen der Benzoësäure bei ganz entgegengesetzten chemischen Processen sind bemerkenswerth. Leider ist aus der Beschreibung nicht zu ersehen, ob diese Beobachtung auch mit einem von der Benzoësäure befreiten Präparate wiederholt wurde oder sich nur auf eine rohe Säure bezieht, welche gewöhnlich eine bedeutende Menge unveränderter Benzoësäure enthält. Wir haben diese Erscheinung an unserem Präparat nicht beobachtet. Die Säuren werden mit der Zeit nur immer dicker und etwas gelblich und auf Uhrgläser gegossen gaben sie während eines Monats keine Spur von Benzoësäure.

Moskau,  $\frac{22. \text{ September}}{10. \text{ October}}$  1892.

**501. A. Bernthsen: Nachtrag zur Mittheilung über *m*-Amido-dialkyl-*o*-toluidine und deren Ueberführbarkeit in Methylenblaufarbstoffe.**

(Eingegangen am 18. November).

Im 15. Heft dieser Berichte, S. 3128 ff., habe ich mitgetheilt, dass *m*-Amido-dimethyl-*o*-toluidin,  $C_6H_3(CH_3)(N[CH_3]_2)NH_2$ , durch Einwirkung von Oxydationsmitteln bei Gegenwart von Hyposulfit in eine zugehörige Thiosulfonsäure,  $C_6H_2(CH_3)(N[CH_3]_2)(NH_2)(S.SO_3H)$ , übergeführt und dann weiter in ein homologes Methylenblau umgewandelt werden kann, und dass auch die entsprechende Base der Aethylreihe, *m*-Amido-diäthyl-*o*-toluidin,  $C_6H_3(CH_3)(N[C_2H_5]_2)(NH_2)$ , in analoger Weise die zugehörige Amido-diäthyl-*o*-toluidin-thiosulfonsäure liefert.

Letztere Thatsache steht, wie damals bereits bemerkt, im Widerspruch zu einer Angabe von Weinberg <sup>1)</sup>, welchem eine derartige Darstellung der Thiosulfonsäure des Amidodiäthyl-*o*-toluidins nicht gelungen ist.

Ich habe mich daher inzwischen bemüht, die Ursache dieses Widerspruchs zu ergründen. Insbesondere war zu untersuchen, ob derselbe vielleicht auf eine mangelnde Gleichheit der Ausgangsmaterialien zurückzuführen sei. Das *m*-Amido-diäthyl-*o*-toluidin ist von mir

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 1610.